

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-176246

(43)Date of publication of application : 12.07.1989

(51)Int.Cl.

C03C 17/245
C23C 16/40

(21)Application number : 62-332756

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1987

(72)Inventor : KATOU YUKIHIRO
HYODO MASATO**(54) METHOD FOR FORMING THIN FILM OF TIN OXIDE ON SURFACE OF GLASS SUBSTRATE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To form a tin oxide thin film free from the defects of pinhole or hole of coating film, by using a plurality of film-forming steps in the formation of the film on a glass substrate by CVD process, and applying at least one cleaning step of the substrate surface between the thin-film forming steps.

CONSTITUTION: In the formation of a tin oxide thin film on a glass substrate surface by CVD process, at least two film-forming steps are provided and at least one step for the cleaning of the substrate surface is placed between the above film-forming steps. The film-forming by CVD process can be carried out in the same manner as the conventional method. The cleaning method in the cleaning step is e.g. ultrasonic cleaning, cleaning with disk brush, blasting of high-speed air flow, etc. The apparatus for the film-forming operation and the apparatus for the cleaning operation are preferably arranged in series.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-176246

⑤ Int.Cl.⁴C 03 C 17/245
C 23 C 16/40

識別記号

庁内整理番号

Z-8017-4G
7217-4K

④ 公開 平成1年(1989)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 ガラス基体表面に酸化錫薄膜を形成する方法

⑦ 特 願 昭62-332756

⑧ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑨ 発 明 者 加 藤 之 啓 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑩ 発 明 者 兵 藤 正 人 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑪ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

⑫ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス基体表面に酸化錫薄膜を形成する方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス基体表面にCVD法により酸化錫薄膜を形成するにあたり、少なくとも2回の膜形成工程を設けると共に、少なくとも1回の基体表面の洗浄工程を該膜形成工程間に設けることを特徴とするガラス基体表面に酸化錫薄膜を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はガラス基体表面に酸化錫薄膜を形成する方法に係り、特にCVD法によるガラス基体表面への酸化錫薄膜形成技術の改良に関する。

〔従来の技術〕

CVD法により表面を酸化錫の薄膜で被覆したガラス基板は、太陽電池用の透明電極窓材料や、LCD、PDP、ELD等のディスプレイパネルの透明電極等に広く使用されている。

近年、デバイスの機能(性能)向上にともない、このような透明電極に対しては

① 低抵抗であること。

② 被覆膜が部分的に抜ける、いわゆるピンホール欠点が無いこと。

等が望まれている。被膜の電気抵抗を低くするためには、従来より、被膜の厚さを厚くしたり、被膜の形成時の反応温度を高くして、被膜の電気抵抗を低くする方法が採られてきた。

即ち、ガラス基板表面にCVD法により酸化錫の薄膜を形成するにあたり、使用する原料の量を増やして所定時間に形成される膜厚を厚くしたり、原料ガスと基体との反応時間を長くにとって、被膜の厚さを厚くしていた。また、反応温度を高くして反応速度を速め被膜の厚さを厚くするとともに固有抵抗値の低い被膜を形成していた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、被膜の電気抵抗を低くする目的でとられてきた上記手段では、下記の理由からピンホール欠点等の多発を引き起こすという問題点

があった。

- ① 原料を多量に使用するため、ガラス基板表面以外の装置内部にもこれが急速に堆積し、この堆積物がある時点から基板上に落下し、その部分に被膜が形成されなくなる。
- ② 反応時間（炉の中の滞在時間）が長くなるため、基板上に異物が落下してその部分に成膜しなくなる確率が大きくなる。
- ③ 反応温度が高いと、原料ガスが気相で反応し、粉末となって基板表面に落下し、ピンホール欠点となり易い。

このような理由から、従来においては、ガラス基板表面に酸化錫薄膜の被膜を形成した際に、被膜中に、被膜が形成されないか、もしくは著しく薄くなって、電気伝導性が無いか、あるいは著しく悪い部分（いわゆるピンホール欠点）が多く発生していた。しかして、このようなピンホール欠点のある被膜を有するガラス基板を電極として用いたデバイスは、その機能が著しく低く、実用上不利であった。

の薄膜形成工程で被膜が形成されるため、ピンホール欠点は解消され、被膜の電気特性が確保される。洗浄工程の前後の薄膜形成工程で、全く同じ部分にピンホール欠点が発生する確率は殆どゼロに等しい。

また、本発明の方法に従って、N回の薄膜形成工程を設けて行なう場合、各薄膜形成工程では所望の被膜の膜厚の約 $1/N$ を形成することになるが、各工程の原料の使用量は $1/N$ に満たない量で充分であるため、総原料使用量は従来法に比し、少ない量で足りることとなる。

即ち、CVD法により薄膜を形成するに当り、原料の使用量と形成される被膜の膜厚との関係は、通常、第3図に示す通りである。例えば、所望膜厚 T_0 の被膜を従来法により1回の薄膜形成工程で形成しようとする場合には、原料使用量 Q_0 を要する。これに対し、本発明の方法に従って、薄膜工程数 $N=2$ にて膜厚 T_0 の被膜の形成する場合には、 $T_0/2$ の被膜を形成するに要する原料使用量 Q_1 の2倍を要することとなるが、

即ち、例えば、酸化錫薄膜形成ガラス基体の透明電極を、PDP（プラズマディスプレイパネル）等のデバイスに用いる場合、透明電極には、線状のパターン加工が施されることが多いが、被膜のピンホール欠点は、この線状の電極パターンの断線（電導性がない）や、線状被膜の電導性を著しく損う原因となるため、高性能のデバイスが得られない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、ガラス基板表面にCVD法により酸化錫薄膜を形成するにあたり、複数回（以下、N回ということがある。）の膜形成工程を設けると共に、少なくとも1回の基板表面の洗浄工程を該膜形成工程間に設けることを特徴とするガラス基板表面に酸化錫薄膜を形成する方法である。

〔作用〕

本発明の方法に従って、複数の薄膜形成工程の間に少なくとも1回の基板表面の洗浄工程を設けることにより、この、洗浄工程前の薄膜形成工程で発生したピンホール欠点部分にも、洗浄工程後

この Q_1 は明らかに従来法の原料使用量 Q_0 の $1/2$ 量より少ないため

$$2Q_1 < Q_0$$

となり、従来法に比し、少ない原料使用量にて被膜を形成することができることとなる。

しかして、このように原料の使用量が減ることによっても、ピンホール欠点発生確率は著しく小さくなる。

同様のことが薄膜形成の反応速度についても言うことができ、同じ膜厚で同じ電気特性を有する被膜を形成するために、本発明の方法に従ってN段の薄膜形成工程を経る場合においては、各々の薄膜形成工程において従来の1回の薄膜形成を経る場合に比し、N倍以上のライン速度を採用することができるため、生産効率が向上する。

N回の薄膜形成工程を有する本発明の方法では、 $N=2$ 、即ち2段の薄膜形成工程を設けこの薄膜形成工程間に洗浄工程を設ける方法が望ましい。

本発明において、CVD法による被膜形成は従

来法と同様に行なうことができ、例えば原料ガスとして錫原料蒸気とキャリアーガス、酸化剤(O_2)、ドーパント(F含有ガス)とを流し、反応帯域を400~600℃程度に加熱すれば良い。もちろん、原料ガスは上記以外のものとしても良く、次のものが例示される。錫原料としては $C_4H_9SnCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $(CH_3)_2SnCl_2$ 、 $(CH_3)_4Sn$ 、 $(C_4H_9)_4Sn$ 等、また、キャリアーガスとしては N_2 、 Ar 等が例示される。薄膜形成工程の間に設ける基体表面の洗浄工程における洗浄方法は、特に限定されず、後述の実施例で採用した超音波洗浄、ディスクブラシ洗浄の他、高速のエアを吹き当て異物を排除する方式等を採用することができる。

これら薄膜形成工程と洗浄工程を行うための装置は、これらを直列的に配置することが望ましい。

[実施例]

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説

ている異物は取り除かれた。洗浄した半製品は、一時保管棚13に保管した。半製品の被膜の厚さは約4500Åであり、シート抵抗は $9\Omega/cm^2$ であった。

次に、この半製品を再び入口3よりCVD装置2に送り加熱後、膜形成部6において再び被膜を形成した。2回目の処理で形成された被膜の厚さは約4500Åであり、合計9000Åの厚さを有する製品となり、シート抵抗は $3.8\Omega/cm^2$ であった。更に、徐冷炉7を経てリターンコンベア8により搬送し、コンベア11の途中で製品として採板した。

得られた製品を検査したところ、製品の被膜に、被膜の形成されていない部分は全く無く、また、部分的に薄くなった部分もなく、十分な電導性を有していることが確認された。

なお、本実施例で用いたCVD装置にて同様の被膜を従来の1回のCVD処理により形成する場合のガラス基体の搬送速度は30cm/分であり、本発明による2段処理では70cm/分で搬

明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

第1図に示す装置を用い、膜厚9000Å、シート抵抗 $3.8\Omega/cm^2$ の酸化錫被膜を形成した。

まず、ガラス基体1はCVD装置2の入口3よりコンベアベルト4に乗せて、トンネル炉状の加熱炉5に送り、所定の温度に加熱した。被膜は膜形成部6で形成された。なお、炉内には N_2 をキャリアーガスとし、原料ガスとして $C_4H_9SnCl_3$ を供給した。ガラス基体の搬送速度は70cm/分であった。次いで、被膜を形成したガラス基体を徐冷炉7を通して冷却した後、更にリターンコンベア8で搬送し、製品取上げ口9でカセット10に半製品として採板した。(なお、Aはクリーンルームとされている区域である。)

次に、半製品は、コンベア11で超音波洗浄機12に送り、洗浄した。この時、被膜上に付着し

送できることから、2回のCVD処理を行なっても、生産効率はむしろ向上することが明らかである。

実施例2

第2図に示す装置を用い、膜厚4500Å、シート抵抗 $9\Omega/cm^2$ の酸化錫被膜を形成した。

まず、ガラス基体21はCVD装置22の入口23よりコンベアベルト24に乗せて、トンネル炉状の加熱炉25に送り、所定の温度に加熱した。被膜は膜形成部26で形成された。形成された被膜の厚さは約2300Åであり、シート抵抗は $20\Omega/cm^2$ であった。

次いで、被膜を形成したガラス基体を徐冷炉27を通して冷却した後、ディスク洗浄機28を通して、表面を洗浄し、異物を取り除いた。洗浄品は製品取上口29より半製品として採板し、一時保管棚30に保管した。次いで半製品は再度ディスク洗浄機31で洗浄した後、再びCVD装置入口23に運び、CVD装置22に入れて、

被膜を形成した。2回目の処理で形成された被膜の厚さは約2200Åであり、合計4500Åの厚さの被膜を有する製品となり、そのシート抵抗は9Ω/□であった。被膜形成後、徐冷炉27で冷却し、洗浄機28で洗浄した後、取上口29より製品として取り上げた。

得られた製品を検査した結果、形成された被膜には、膜の形成されていない部分は全く無く、又、部分的に被膜の厚さの薄い部分もなく、十分な電導性を有していることが確認された。

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明のガラス基体表面に酸化錫薄膜を形成する方法は、

- ① ビンホール欠点、即ち被膜の形成されていない部分や、被膜の厚さの著しく薄い部分が殆どない製品が得られる。
- ② このため、得られた製品は著しく優れた電気抵抗特性を有するものとなる。
- ③ 従来法に比し少ない原料使用量で膜形成を行なうことができる。

④ 従来法に比し、単位時間当りの生産量が向上する。

等の利点を有する。従って、本発明の方法によれば、各種透明電極として有用な酸化錫薄膜形成ガラス基体を、低コストで効率的に製造することができる。

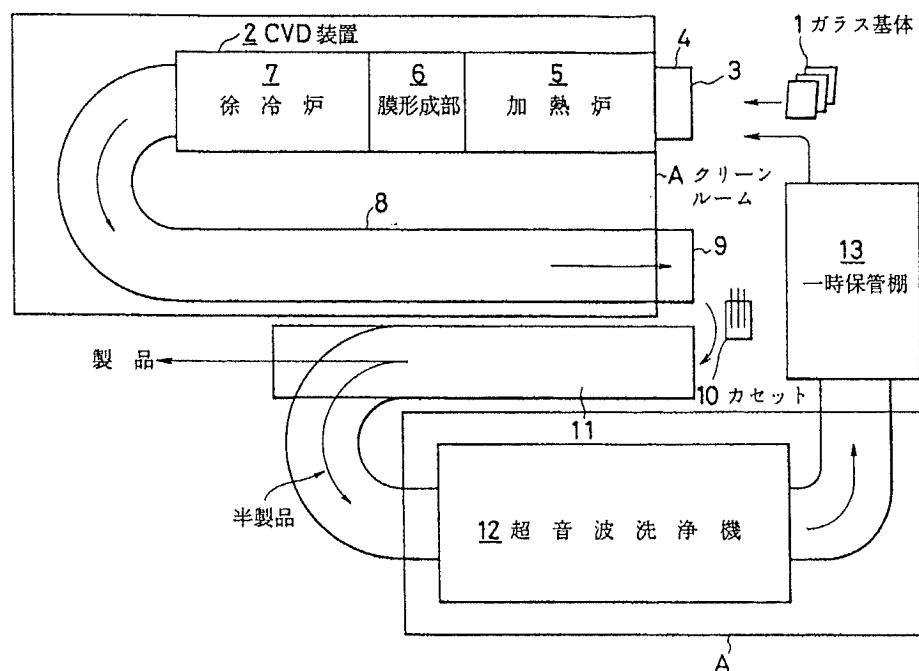
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1において採用した薄膜形成装置を示す概略的な構成図、第2図は実施例2において採用した薄膜形成装置の概略的な構成図、第3図は被膜の膜厚と原料使用量との関係を示すグラフである。

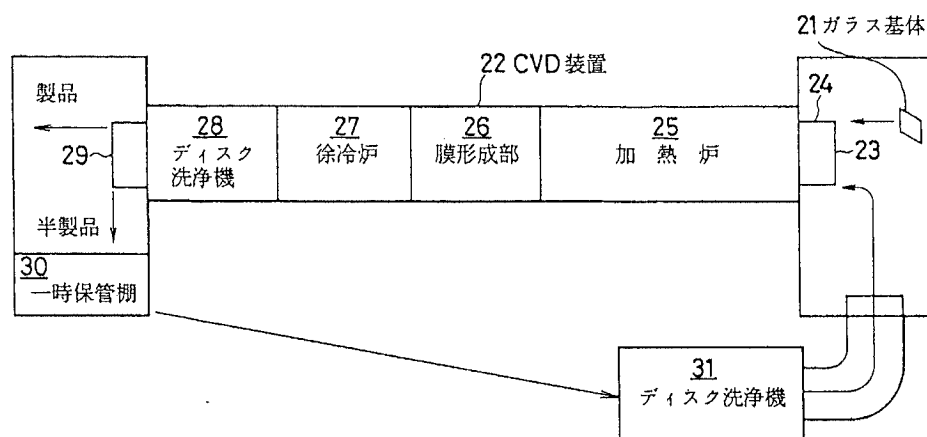
- 1, 21…ガラス基体、
- 2, 22…CVD装置、
- 5, 25…加熱炉、
- 6, 26…膜形成部、
- 7, 27…徐冷炉、
- 12…超音波洗浄機、
- 28, 31…ディスク洗浄機。

代理人 弁理士 重 野 剛

第1図



第 2 図



第 3 図

